ONE-COMPONENT TO E ROOM TEMPERATURE C COMPOSITION

Número de patente:

JP3263421

Fecha de publicación:

1991-11-22

Inventor(es):

ARAI YASUO; others: 01

Solicitante(s)::

CEMEDINE COLTD

Número de publicación: ☐ JP3263421

Número de solicitud:

JP19900061794 19900313

Número(s) de prioridad:

Clasificación CIP:

C08G59/40; C08L63/00

Clasificación CE:

Equivalentes:

JP2825311B2

Resumen

PURPOSE:To obtain the subject composition, composed of an epoxy resin, modified silicone resin, specific dehydrating reaction product and catalyst for the modified silicone resin, excellent in storage stability for a long period and operating efficiency, sufficiently bonding to adherends and good in construction joint adhesion.

CONSTITUTION: The objective composition composed of (A) an epoxy resin (e.g. bisphenol A the epoxy resin), (B) a modified silicone resin (preferably a polyether polymer having hydrolyzable silicon groups at the terminals), (C) a dehydrating reaction product of an amine compound having at least one alkoxysilyl group (e.g. gamma-aminopropyltriethoxysilane) and an excess amount of a carbonyl compound (e.g. acetaldehyde) and (D) a catalyst (e.g. dibutyltin dilaurate) for the modified silicone resin. Furthermore, the contents of the components based on 100 pts.wt. component (A) are preferably 10-1000 pts.wt. component (B), 1-50 pts.wt. component (C) and 0.1-10 pts.wt. component (D).

Datos proporcionados por la base de datos de esp@cenet test - 12

®日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

平3-263421

®Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

每公開 平成3年(1991)11月22日

C 08 G 59/40

NKE

8416-4 J

C 08 L 63/00

N J J N J Y

8416-4 J 8416-4 1

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全8頁)

会発明の名称

一成分形室温硬化性組成物

(21)4寺 顧 平2-61794

願 平2(1990)3月13日 20出

⑫発 明 者 井 康 男

東京都品川区東五反田4丁目5番9号 セメダイン株式会

补内

⑫発 明 者 川本

文 隆

東京都品川区東五反田4丁目5番9号 セメダイン株式会

社内

勿出 願 人 セメダイン株式会社

個代 理 人 弁理士 石原 韶二 東京都品川区東五反田4丁目5地9号

- 1. 発明の名称 一成分形室温硬化性組成物
- 2. 特許請求の範囲

(1)(a)エポキシ樹脂、(b)変性シリコーン樹脂、(c)ー 分子中に少なくとも一個のアルコキシシリル基を 育するアミン化合物と過剰量のカルボニル化合物 による脱水反応生成物、及び値変性シリコーン樹 脂用触媒からなることを特徴とする一成分形室温 硬化性组成物。

(2)(e)アルカノールアミン類とそのアルカノールア ミン中の活性水素と反応しうる一分子中に少なく とも一個のアクリル基、メタクリル基、ビニル基 及びエポキシ基を含有するシラン化合物とから論 導される三級アミン化合物を加えてなることを特 做とする請求項(1)記載の一成分形室温硬化性組成 ₽.

(3)(b)変性シリコーン樹脂が末端に加水分解性珪素 基を有するポリエーテル重合体であることを特徴 とする請求項(1)又は(2)記載の一成分形室温硬化性 組成物。

(4)(1)変性シリコーン樹脂の含有量が(a)エポキシ場 贈100重量部に対して10~1000重量部で あることを特徴とする鯖求項(1)(2)又は(3)記載の一 成分形室温硬化性组成物。

(5)一分子中に少なくとも一個のアルコキシシリル 基を有するアミン化合物が下記一般式(1)で示 されるアミノアルキルアルコキシシランであるこ とを特徴とする額求項(1)(2)(3)又は(4)記載の一成分 形室温硬化性组成物。

Н $N-R^{2}-Si-(OR^{2})_{2-n}$ (1)

(式(I)中、n=0, 1, 2, R * 及びR * はそ. れぞれ炭素敷1~4個の同一又は異なるアルキル 蒸、R ³ は炭素数 1 ~ 4 個の炭化水素基、 2 は水 素原子又は炭素数 1~6個のアミノアルキル基を

示す。)

(6)カルボニル化合物がアルデヒド類、環状ケトン類、脂肪族ケトン類、及びガージカルボニル化合物であることを特徴とする請求項(1)(2)(3)(4)又は(5)記載の一成分形室温硬化性組成物。

(7)(ロー分子中に少なくとも一個のアルコキシシリル基を有するアミン化合物と過剰量のカルボニル化合物による脱水反応生成物の含有量が(a)エポキシ切胎100年間を発出であることを特徴とする請求項(1)(2)(3)(4)(5)又は(6)記載の一成分形室温硬化性組成物。

(8)変性シリコーン樹脂用触媒の含有量が、(3)変性 シリコーン樹脂 100 重量部に対して0.1~1 0 度量部あることを特徴とする請求項(1)記載の一 成分形室温硬化性組成物。

(9)アルカノールアミン類が一分子中に少なくとも一個のヒドロキシエチル基を育する脂肪族一級アミンであることを特徴とする請求項(3)(4)(5)(6)(7)又は(8)記載の一成分形室温硬化性組成物。

- 3 -

はゴム弾性を有し、石材、タイル等の袖強剤、打 触接着分野に有用で、かつ又塗料、接着剤等の用 途にも適用できる一成分形室温硬化性組成物に関 する。

[従来の技術]

従来、 室温硬化性エボキシ樹脂組成物としては ボリグリンジルエーテルに代表されるエポキン樹脂とボリアミン、ポリアミドアミンなどの硬化剤 とからなる二成分混合形のものが広く知られてお り、接着剤、 室科、 シール材、 注型品、 コーティ ングなどとして実用されている。

しかし、作業性の点で次のような問題点がある ・ (4)混合の損難さ、弱混合ミス、混合不良トラブル、(4)可使時間が限定される。

そこで、これら問題点を解消するために一成分形のものが望まれているが、これまでに行われた 試みは貯蔵安定性がわるいという欠点を解消でき なかった。その一つの試みとして、広く知られて いる室温硬化形計在性硬化剤であるケチミンとエ ポキン問胎を組み合わせた場合でも、数時間~数 印一分子中に少なくとも一個のアクリル芸、メククリル基、ピニル基及びエポキシ基を含有するシラン化合物が、一分子中に少なくとも一個のアクリル芸、メタクリル芸、ピニル基及びエポキシ芸を含有するアルキルアルコキシシランであることを特徴とする請求項(1)記載の(2)(3)(4)(5)(6)(7)(8)又は(9)記載の一成分形室温硬化性組成物。

(1)(e)アルカノールアミン類とそのアルカノールアミン中の活性水素と反応しうる一分子中に少なくとも一個のアクリル落、メタクリル基、ビニル基及びエポキシ基を含有するシラン化合物とから誘導される三級アミン化合物の含有量が、(3)エポキシ樹脂100重量館に対して0.1~50重量部であることを特徴とする請求項(2)(3)(4)(5)(6)(7)(8)(9)又は回配載の一成分形室温硬化性組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、一成分形室温硬化性組成物に関し、 更に詳しくは保存安定性が是好であり、かつ低温 硬化性、乾燥性、耐久性、铝着性に優れ、硬化物

- 4 -

日でゲル化してしまい、充分な解決がなされていない。

また、これらのエポキシ樹脂硬化物は硬化収縮 による内部歪や外部からの応力による内部歪など の蓄積により経時で接着力を低下させやすいとい 欠点も有している。

他のタイプの一成分形室温硬化性組成物(例えば、一成分形ウレタン接着剤、シリコーン接着剤、 、変性シリコーン接着剤等)は、接着剤に対する 選択性があるので、プライマーを併用する場合が 多く、従って作業性の面で問題がある。

上述したような室盤硬化性組成物の問題点を解 消するための提案もなされている(例えば、特別 暇63-273629号公報、特開駅63-27 3630号公報及び特別平63-273630号 公報)が、いまだ充分な解決がなされたともいえない。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、上記した従来の窓温硬化性組成物の 問題点を解決するために発明されたもので、①特 に長期の貯蔵安定性に優れ、②作業性が極めて良好で、③広範囲の被着体によく接着し、④硬化物がゴム弾性を有しているため、内部歪による経時での接着力の低下が少ない、⑤打雑ぎ接着性に優れた一成分形室温硬化性組成物を提供することを目的とする。

〔霹靂を解決するための手段〕

上記課題を解決するために本発明の一成分形室 温硬化性組成物は、(a)エポキシ樹脂、(b)変性シリコーン樹脂、(c)一分子中に少なくとも一個のアルコキシシリル基を有するアミン化合物と過剰量のカルポニル化合物による脱水反応生成物、及び(d)変性シリコーン樹脂用触媒から構成されるものである。

前配向エボキシ樹脂としては、ビスフェノール A型エポキシ樹脂、ビスフェノールド型エポキシ 樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂等や上 配の水添化したエポキシ樹脂、ノボラック型エポ キシ樹脂、グリンジルエステル型エポキシ樹脂、 ウレタン変性エポキシ樹脂、含質素エポキシ樹脂

- 7 -

より具体的には、ポリ (メチルジメトキシシリルエチルエーテル) 等が例示され、市販のものが使用できる。これらのポリエーテル遺合体は一種類のみを使用してもよいし、二種類以上を混合して使用してもよい。

(b)変性シリコーン樹脂の含有量が(a)エポキシ樹脂 1 0 0 重量部に対して 1 0 ~ 1 0 0 0 重量部であることが好ましい。

(C)一分子中に少なくとも一個のアルコキシシリル基を有するアミン化合物とカルボニル化合物による脱水反応生成物について説明すれば、次の通りである。

アルコキシシリル基を有するアミン化合物の一例は下記一般式 (I) で示されるものを挙げることができる。

、アルコール類から誘導されるエポキシ出版、ポリブタジェン、NBR、末端カルボキシル基NBR等から誘導されるゴム変性エポキシ樹脂、奥索を含有する難燃型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、一般に知られているエポキシ樹脂では使用することができる。また、削記エポキシ樹脂の混合物及びエポキシ樹脂の混合物を使用することができる。

(D)変性シリコーン制脂としては、例えば、下記一般式 (Ⅱ)で示されるごとく、未協に加水分解性ケイ素基を有するポリエーテル取合体等が挙げられる。

(式(I) 中、R'は炭素数I~12の1個の炭化水素装、R*は炭素数I~6の1個の炭化水素 は、nは0~2の整数である。)

-8-

【式(1) n=0, 1, 2、R* 及びR* は同一 又は異なって、それぞれ炭素数1~4個のアルキル基、R* は炭素数1~4個の炭化水紫基、2は水素原子又は炭素数1~4個のアミノアルキル基を資味する)

具体例としては、ァーアミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-ァーアミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-ァーアミノプロピルメチルジメトキシシラン等に代表されるアミノシラン類等を挙げることができる。

カルボニル化合物としては公知のものが含まれ、例えば、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ローブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ジエチルアセトアルデヒド、グリオキサール、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類、シクロペンタノン、トリメチルシクロペキサノン、キリスチルシクロペキサノンはの環状ケトン類、アセトン、メチルイソプロピルケト

ン、メチルイソブチルケトン、ジェチルケトン、 ジプロピルケトン、ジイソプロピルケトン、ジブ チルケトン、ジイソブチルケトン等の脂肪族ケト ン類、及び下記…般式(II)

R' - CO - CH; - CO - R' - (11)

(式中、R* 及びR* は同一又は異なってそれぞれ炭素数1~16個のアルキル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ヘキサデシル等)、炭素数6~12個のアリール基(例えば、フェニル、トリル、ヘキシル、ナフチル等)、又は炭素数1~4個のアルコキシル基(例えば、メトキシ、エトキシ、プロオキシ、プトキシ等)を意味する)

で示されるβ…ジカルボニル化合物、例えば、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸 エチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、 マロン酸メチルエチル、ジベンプイルメクン等が 挙げられる。これらのうち、活性メチレン基を有 するβージカルボニル化合物(~ 船式(田)で示

-- 1 1 --

アルカノールアミンとしては、例えば、下記一般式(N)に示される化合物を挙げることができる。

(式(N)中、R: 提素数が1~17のアルキル 基及びシクロヘキシル茲、m=0,1、n-1, 2、m+n=2)

一般式 (N) の具体的な化合物としては、例えばモノエタノールアミン、ジエクノールアミン、 シクロヘキシルモノエクノールアミン等のアルカ ノールアミンを挙げることができる。

さらに、アルカノールアミンとして H, N (CH₂), NH (CH₂), OH (アミノエチルエタノールアミン) を用いることもできる。 される化合物」が非に好ましい。

同一分子中に少なくとも一個のアルコキシッリル基を有するアミン化合物と過剰量のカルボニル化合物による股水反応生成物の含有粧は同工ポキシ閉脂100重量部に対して1~50重量部であることが好ましい。

・ 研変性シリコーン樹脂用触媒の含有量が、耐変性シリコーン樹脂100重量部に対して0.1~10重量部あることが好ましい。

何アルカノールアミンとアルカノールアミン中の活性水素と反応し得る1個以上のビニルは、アクリルは、メタアクリル基、及びエポキシ基を含有するシラン化合物とから被視される三般アミン化合物について次に説明する。

-- 1 2 --

活性水素と反応し得るし個以上のビニル基、ア クリル基、メタアクリル基及びエポキシ基を含有 するシラン化合物としては、例えば、

CH₂ = CHS i (O CH₂), (ビニルトリメトキシシラン) CH₂ = CHS i (O C₂ H₃), (ビニルトリエトキシシラン) CH₂ = CHS i (O C₃ B₄ O CH₃), (ビニルトリス (B メトキシエトキシ) シラン)

СН, = С.-С.-О.-С. Н. S і (ОСН.). П

(r - メタクリロキシブロピルトリノトキシシラン)

СН₁-СН-С-О-С, И, S і (ОСН₂), И О

(ャーアクリロキシブロピルトリノトキシシラン

-- 1 3 -

(ァーグリンドキシプロピルトリメトキシシラン)

(e) アルカノールアミン類とそのアルカノールアミン中の活性水器と反応しうる一分子中に少なくとも一個のアクリル誌、メタクリル誌、ビニル基及びエポキシ益を含有するシラン化合物とから誘導される三級アミン化合物の含有量が、(a) エポキシ間脂100重量館に対して0.1~50重量館であることが好ましい。

本発明は、更に必要に応じて水分除去剤、充退材、老化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、増量剤、顔料及びエポキシ樹脂と変性シリコーン樹脂とわずかでも相溶性のある樹脂類、溶剤等の添加剤を含有することができる。これらは用途等により任意に添加される。

(実絡例等)

-15-

ラン化合物との反応生成物の合成

乾燥 産業ガスで散換した反応器中に、ジェタノールアミン105部と r ーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン248部(モル比、1:1)を投入する。 競拌下に80℃で約15時間加熱反応させて無色透明液体の付加反応生成物を得る

実施例 [

以下に合成例、実施例及び比較例を挙げて本党 明をさらに具体的に説明する。

合成例 1

アルコキシシリル装を有するアミン化合物とカル ボニル化合物による脱水反応生成物の合成

合成例2

アルカノールアミンとメタクリル揺を含有するシ

- 16-

名 Ma 9 1 8) 2 重量部を添加した後、常温で被圧 競拌し一成分形室温硬化性組成物を製造した。

得られた一成分形室温硬化性組成物の性能について試験を行いその結果を第1表に示した。第1 表から明らかなごとく、この組成物の貯蔵安定性、硬化性及び接着性のいずれもが良好であった。 実施例2

アミノシラン化合物とカルボニル化合物の脱水 反応生成物の添加量を20度量部とした以外は、 実施例1と同様にして一成分形室温硬化性組成物 を製造した。

得られた一般分形窒温硬化性組成物の性能について試験を行いその結果を第1要に示した。第1 表から明らかなごとく、この組成物の貯蔵安定性、硬化性及び接着性のいずれもが良好であった。 実施例3

アミノシラン化合物とカルボニル化合物の脱水 反応生成物の添加量を30重量部とした以外は、 実施例1と同様にして一成分形変温硬化性組成物 を製造した。 得られた一成分形室温硬化性組成物の性能について試験を行いその結果を第1費に示した。第1 設から明らかなごとく、この組成物の貯蔵安定性、硬化性及び接着性のいずれもが良好であった。 実施例4

変性シリコーン樹脂を100重量部用い、変性シリコーン樹脂用除媒の添加量を1重量部とした以外は実施例3と同様にして一成分形空温硬化性 組成物を製造した。

得られた…成分形室温硬化性組成物の性能について試験を行いその結果を第1妻に示した。第1 表から明らかなごとく、この組成物の貯蔵安定性、硬化性及び接着性のいずれもが良好であった。 実施例 5

変性シリコーン樹脂を50組制部別い、変性シ リコーン用触媒の添加量を0.5 態量部とした以外は実施例3と同様にして一成分形室温硬化性組 成物を製造した。

得られた一成分形室温硬化性組成物の性能について試験を行いその結果を第1表に示した。第1

-- 1 9 --

得られた一成分形室温硬化性組成物の性能について試験を行いその結果を第1妻に示した。第1 表から明らかなごとく、この組成物の貯蔵安定性 、硬化性及び接着性のいずれもが良好であった。

本実施例の場合には、さらに打組ぎ接着性の改 遊が認められた。

比較例1

エボキシ樹脂(エボキシ当量190のピスフェノールA型エボキシ樹脂、純化シェルエポキシ樹脂 製、商品名エピコート828)100種類部にアミノシラン化合物(rーアミノプロピルトリエトキシシラン、信越化学工業研製、商品名KBP903)1重量部添加した後、常温で減圧関律して調製物を得た。

得られた調製物の性能について試験を行いその 結果を第1表に示した。第1表から明らかなごと く、本比較例(エポキシ樹脂とアミノシラン化合 物の系で、アミノシラン化合物の侵が少ない)で は、貯蔵安定性がややよいものの、硬化性、接着 性が悪いことが判った。 表から明らかなごとく、この組成物の貯蔵安定性、現化性及び接着性のいずれもが良好であった。 事場側 6

実施例1の調製物3 1 2 重量部にジェクノールアミンとエーメタクリロキシブロビルトリメトキシシラン (モル比1:1) 付加反応生成物を5重量部添加した後、常温で減圧慢拌して一成分形室温硬化性組成物を製造した。

得られた一成分形室温硬化性組成物の性能について試験を行いその結果を第1次に示した。第1 表から明らかなごとく、この組成物の貯蔵安定性、硬化性及び接着性のいずれもが良好であった。 本実施例の場合には、さらに打組ぎ接着性の改 各が認められた。

実施例?

実施例1の調製物312重量部にジェタノール アミンとエーメタクリロキシブロビルトリメトキシシラン(モル比1:1)付加反応生成物を10 重量部添加した後、常温で波圧提拌して一成分形 室温硬化性組成物を製造した。

- 2 0 --

比較例2

エボキシ樹脂(エボキシ漬量190のピスフェノールA型エポキシ樹脂、油化シェルエボキシ酸製、商品名エピコート828)100重量館にアミノシラン化合物(アーアミノプロピルトリエトキシシラン、信越化学工業期製、商品名KBE903)10重量部添加した後、常温で減圧機律して調製物を得た。

得られた調製物の性能について試験を行いその 結果を第1 裏に示した。第1 妻から明らかなごと く、本比較別(エポキシ間點とアミノシラン化合 物の系で、アミノシラン化合物の量が多い)では 、硬化性は改善されるが、貯蔵安定性が悪くなり 、かつ接着性も懸いことが判った。

比較例3

エポキシ樹脂(エポキシ曽種190のピスフェノール人型エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ餅 製、商品名エピコート828)100 取量部、変性シリコーン樹脂(ポリ(メチルジメトキシシリルエチルエーテル)、原調化学問製、商品名MS -20A)200重量部を予め常温で提择し、アミノシラン化合物(ァーアミノプロピルトリエトキシシラン、信越化学工業構製、商品名KBE903)10重量部と、変性シリコーン樹脂用触媒(ジブチルすずオキサイドのフタル酸ジオクチル溶液、三共有機合成構製、商品名ka918)2重量部を添加した後、常温で減圧提择して酮製物を得た。

得られた劉製物の性能について試験を行いその 結果を第1支に示した。第1表から明らかなごと く、本比較例(エポキシ制脂とアミノシラン化合 物の系に、変性シリコーンを加える)では、変面 硬化性及び接着性は改善されるが、貯蔵安定性が 駆いことが判った。

比較例1~3の結果から、比較例のような組成では、硬化性、接着性と貯蔵安定性の周囲から考えた場合、両方とも良好なものは得られなかった

- 23-

実施例1~7及び比較例1~3の組成物をガラスピンに密閉して50℃85%RH雰囲気中に30日放置した後のその組成物の状態を観察した。評価:〇:変化なし

△:増粘傾向がみられる

×:ゲル化

2)硬化性

20℃65%RH雰囲気中で実施例1~7及び 比較例1~3の組成物をガラス板に約0、1m厚 に墜付し、24時間後に表面硬化状態をを指触に より観察した。

評価:○:表面硬化性良好、指で触れてもべたつきが感じられない程度に乾燥している。

△: 表面硬化しているが、指で触れたとき に残存タックがあり、べたつきが感じ られる。

×:まだ接着剤の表面が硬化せず、指で触れると付着する状態。

3)接着性

第1表

			T	
	貯蔵 安定性	硬化性 (20°C	接着性 (fexPe	打脏者
ļ			(,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	IK AR IL
実施例 I	0	0	0	Δ
实施例2	0	0	0	Δ
実施例3	0	0	0	Δ
买施例 4	0	0	0	Δ
実施例 5	0	Δ	0	Δ
実施例 6	0	0	0	0
実施例7	0	0	0	0
比較例1	Δ	×	× ''	×''
比較例 2	×	Δ	· ×	×
比較例3	×	0	0	Δ
			1	

注)第1妻において、×! は未硬化を設す。 試験方法

1) 貯蔵安定性

~ 24 -

評価:〇:群集破壊を生じたもの

×:界面破壊を生じたもの

4) 打粧ぎ接着性

平滑な磁器タイル面(70m×70mm)に均一に500g/cdの墜付量になるように実施例1~7及び比較例1~3の組成物を墜付し、20℃65%RHで1日間提生させた後、生コンクリートを打設し、蒸気優生を行った。その後、建研式引張り試験機により接着試験を実施した。

評価:〇:接着強度 5 ks/cd以上で凝集破壊もし くはコンクリート破壊

△:接着強度 5 ks / cd以上で界面破壊

×:接着強度 5 kg /cd 以下で界面破壊

(発明の効果)

以上のべたごとく、木発明の一成分形室温硬化 性組成物は、①特に長期の貯蔵安定性に優れ、② 作業性が極めて良好で、②広範囲の被着体によく 接着し、④硬化粉がゴム弾性を有しているため、 内部潰による経時での接着力の低下が少ない、⑤ 打雑ざ接着性に優れているという効果を有する。

特許出願人 セメダイン株式会社

代理人介理士 石 原 詔



- 27 --